

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-105542

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月23日

G 03 C 1/72
H 01 L 21/30

7267-2H
Z-7376-5F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 バタン形成用材料及びバタン形成方法

⑯ 特 願 昭59-225988

⑰ 出 願 昭59(1984)10月29日

⑱ 発 明 者 田 中 啓 順 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑲ 発 明 者 森 田 雅 夫 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑳ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 中 本 宏 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

バタン形成用材料及びバタン形成方法

2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式 I :



(式中 R_1 及び R_2 は同一又は異なり、水素、アルキル基、アルケニル基、芳香族基、シリル基及び置換シリル基よりなる群から選択した1種を示す)で表わされるアセチレン化合物の中から選択した1種以上を重合あるいは共重合させることにより得られる材料と、ラジカル開始剤とを包含することを特徴とするバタン形成用材料。

2. 該ラジカル開始剤が、下記一般式 II :



(式中 R_3 及び R_4 は同一又は異なり、水素、脂肪族基及び芳香族基よりなる群から選択した

1種を示す)で表わされる過氧化物、及び一般式 III :



(式中 R_5 及び R_6 は同一又は異なり、水素、脂肪族基及び芳香族基よりなる群から選択した1種を示す)で表わされるアゾ化合物よりなる群から選択した1種以上の化合物である特許請求の範囲第1項記載のバタン形成用材料。

3. 被加工基板上に、該基板のドライエッチング加工に耐性を有する有機高分子膜を形成し、更にその上にバタン形成用材料の膜を形成してレジストの膜を2層構成とし、ブリークを行つてバタン形成用材料中に架橋を生成させ、その後、上層のレジストに遠紫外線で描画し、次いで現像して上層にレジストバタンを形成し、その後、該上層レジストバタンを保護マスクとして下層の有機高分子膜を酸素プラズマエッチングして、被加工基板上にレジストバタンを形成する方法において、該上

層レジストとして、下記一般式 I :



(式中 R_1 及び R_2 は同一又は異なり、水素、アルキル基、アルケニル基、芳香族基、シリル基及び置換シリル基よりなる群から選択した1種を示す) で表わされるアセチレン化合物の中から選択した1種以上を重合あるいは共重合させることにより得られるケイ素含有基をもつ材料と、ラジカル開始剤とを包含するパターン形成用材料を用いることを特徴とするパターン形成方法。

- 4 該ケイ素含有基をもつ材料におけるケイ素の含有量が10重量%以上である特許請求の範囲第3項記載のパターン形成方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は2層レジストの上層レジストとして使用しうるパターン形成用材料及びそれを用いたパターン形成方法に関する。

たがつて、段差をカバーするためにもレジスト膜を厚くする必要がある。ところが、膜厚の大きいレジストでパターンを形成する際には、現像時のレジストパタンの膨潤、紫外線露光における定在波の発生、電子線又はX線露光における二次電子によるパタンぼけ等の影響により高い解像性のパターンを得ることは困難となる。

この問題を解決するために、レジストを一層ではなく多層化することにより膜厚が大きく、しかも微細な高形状比パターンを形成する方法が提案されている。すなわち、第1層目に有機高分子膜を厚く形成し、その上の第2層に薄膜のレジスト膜を形成したのち、第2層のレジスト膜に電子線などの高エネルギー線を照射し現像後得られるパターンをマスクとして第1層の有機高分子膜を異方性エッチングすることにより高形状比のパターンを得ようというものである。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし従来のレジストでは異方性エッチングに用いる酸系プラズマ耐性が低く第2層の有機

(従来の技術)

従来、L8I等の製造においては、被加工基板上に有機高分子膜からなるレジスト膜を設け、これに紫外線、X線、電子線又はイオンビーム等で所望のパターンを描画露光し、次いで現像することにより被加工基板上にレジストパターンを形成し、これをマスクとして基板を加工することにより行われてきた。

特に近年基板を加工する際に加工精度の高いドライエッチング法、例えば CF_4 や CCl_4 のような反応性ガスを用いる反応性イオンエッチング、あるいはアルゴンのような不活性ガスを用いるスパッタエッチングが主流になつて^{きて}いる。このような基板加工法では、基板のエッチングと共にレジストパターンを構成している有機高分子膜の分解を招くため、高精度の基板加工を行うには膜厚の大きいレジストパターンが必要となる。更に、配線の多層化、三次元アレイ構造の素子などを実現するために段差のある基板上にレジストパターンを形成することが望まれている。し

高分子膜をエッチングする際のマスクとはならなかつた。

本発明はこれらの欠点を解決するためになされたものであり、その目的は酸系プラズマ耐性の高いパターン形成材料及びパターン形成方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明を概説すれば、本発明の第1の発明はパターン形成用材料に関する発明であつて、

下記一般式 I :



(式中 R_1 及び R_2 は同一又は異なり、水素、アルキル基、アルケニル基、芳香族基、シリル基及び置換シリル基よりなる群から選択した1種を示す) で表わされるアセチレン化合物の中から選択した1種以上を重合あるいは共重合させることにより得られる材料と、ラジカル開始剤とを包含することを特徴とする。

そして、本発明の第2の発明はパターン形成方

法に関する発明であつて、被加工基板上に、該基板のドライエッチング加工に耐性を有する有機高分子膜を形成し、更にその上にボタン形成用材料の膜を形成してレジストの膜を2層構成とし、プリベークを行つてボタン形成用材料中に架橋を生成させ、その後、上層のレジストに紫外線で描画し、次いで現像して上層にレジストボタンを形成し、その後、該上層レジストボタンを保護マスクとして下層の有機高分子膜を酸素プラズマエッチングして、被加工基板上にレジストボタンを形成する方法において、該上層レジストとして、上記一般式Ⅰで表わされるアセチレン化合物の中から選択した1種以上を重合あるいは共重合させることにより得られるケイ素含有基をもつ材料と、ラジカル開始剤とを包含するボタン形成用材料を用いることを特徴とする。

一般式Ⅰ中のアルキル基、アルケニル基、芳香族基、シリル基及び置換シリル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ビニル

基、アリル基、フェニル基、ナフチル基、メチルフエニル基、クロロフェニル基、クロロメチルフエニル基、トリメチルシリル基、ジメチルエチルシリル基、ジエチルメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフエニルシリル基、ジエチルフエニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリプロピルシリル基、ジメチルクロロメチルシリル基、(トリメチルシリル)メチルジメチルシリル基、(トリメチルシリル)エチルジメチルシリル基などが挙げられる。

更にプリベークにより架橋を生じさせるラジカル開始剤の例としては、下記一般式Ⅱ：



(式中 R_3 及び R_4 は同一又は異なり、水素、脂肪族基及び芳香族基よりなる群から選択した1種を示す)で表わされる過酸化物、又は下記一般式Ⅲ：



(式中 R_3 及び R_4 は同一又は異なり、水素、脂肪族基及び芳香族基よりなる群から選択した1種を示す)で表わされるアゾ化合物がある。その具体例としては、アルキルヒドロペルオキシド、過酸化ジアルキル、過酸、過酸化ジアシル、過酸化エステル、アルキリデンペルオキシドなどの有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物を挙げることができる。

これらの添加量は前記一般式Ⅰの重合体が架橋し、溶媒溶解性が変化する程度でよく、具体的には、重合体に対し、0.5～30重量%でよい。0.5重量%未満では架橋せず、30重量%超では長期保存安定性及び塗布性が悪くなる。

加えて、第2の発明において、上層レジストボタンを保護マスクとして下層の有機高分子膜を酸素プラズマでエッチングする際該上層レジストが酸素プラズマに対し十分な耐性を有する必要がある。この耐性は該ケイ素含有基をもつ材料中のシリコン含有量により決定され、好ましくは10重量%以上シリコンを含有していれば、

一般式Ⅰで示される化合物からのレジスト材料の酸素プラズマによるエッチング速度は下層に用いられる有機高分子膜のそれと比較して無視できる程度となる。

したがつてシリコン含量が10重量%以上になるよう、 R_1 、 R_2 にシリル基を選択することが好ましい。

当該材料の製造方法としては、 $R_1-C\equiv C-R_2$ をハロゲン化タングステン、ハロゲン化ニオブ、ハロゲン化タンタルなどを触媒としてイオン重合することにより得られる。重合は $R_1-C\equiv C-R_2$ をトルエンやシクロヘキサンのに溶解させ、触媒を添加、80℃程度に加熱すればよい。

本発明の重要な点は10重量%以上シリコンを含有するポリアセチレンが高感度、高解像性の紫外線感応材料となり、しかも酸素プラズマに対する耐性が非常に高いことを見出した点にある。更に、もう1つ重要な点は、アゾ化合物又は過酸化物を添加することによりプリベークでレジストに架橋ができ、溶媒溶解性が低下

するため、現像時に強溶媒が使用できるようになり、感度が良くなることを見出した点にある。加えて、この架橋によりレジストパターンが強じんになり、ピンホールの発生やはく離、更にはレジストの収縮や膨潤を抑え、より精度の高いパターンが形成できることを見出した点にある。

以下、本発明におけるパターン形成用材料の製造例を示す。

製造例 1

1-トリメチルシリル-1-プロピン 112 g をトルエン 1 L に溶解させ 5 塩化タンタル 8 g を添加し 80℃ で 24 時間反応させた。反応液をメタノール中に注ぎ白色のポリマーを得た。

製造例 2～6

製造例 1 において、1-トリメチルシリル-1-プロピンに代えて、1-ジメチルエチルシリル-1-プロピン（製造例 2）、1-ジメチルフェニルシリル-1-プロピン（製造例 3）、1-ジメチルクロロメチルシリル-1-プロピン（製造例 4）、1-（トリメチルシリル）メ

チルジメチル-1-プロピン（製造例 5）、1-β-（トリメチルシリル）エチルジメチルシリル-1-プロピン（製造例 6）を用いて同様に白色のポリマーを得た。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

実施例 1

製造例 1 により得られたポリマー 1 g と過酸化ベンゾイル 0.1 g をキシレン 100 ml に溶解し、シリコンウエハに約 0.2 μm の厚さで塗布し、100℃ で 30 分間 N₂ 気流中ブリベークした。次に該ウエハにマスクを重ね 1 kW の Xe-Hg ランプを用いて遠紫外線を照射し、キシレンとイソプロピルアルコール 2:1 の混合溶媒で現像したところ、照射部のポリマーのみが溶解し、ボジ形のパターンが形成できた。

残膜率が 0 となる遠紫外線感度は 520 mJ/cm² であり、実用上十分利用可能な感度である。ま

た、 r 値は 3.5 となり、十分高い解像性が期待できる。なお過酸化ベンゾイルを添加しない場合、感度は 500 mJ/cm² と低くまた膜の強度が弱く現像時にパターンが収縮した。ラジカル開始剤添加により、高感度で膜が強じんになることが確認された。

更に、平行平板型反応性イオンエッチング装置で酸素ガスを用いてエッチングを行つた（印加パワー 10 W、エッチング室内圧 10 ミリトル）。このエッチング条件では該ポリマーのエッチング速度は 5 nm/分以下、AZ レジスト（シブレイ社製）のエッチング速度は 120 nm/分であつた。

実施例 2

製造例 2～6 で得られたポリマーをそれぞれ実施例 1 の方法で遠紫外線感度、 r 値、酸素ガスによるエッチング速度を測定したところ表 1 のようになつた。

表 1

製造例	遠紫外線感度 (mJ/cm ²)	r 値	エッチング速度 (nm/分)
2	330	3.6	2.5
3	520	3.9	7.2
4	270	2.8	3.0
5	340	3.7	1.5
6	360	3.7	1.8

実施例 3～8

実施例 1 において過酸化ベンゾイルに代えて、過酸化アセチル（実施例 3）、シクロヘキサノンベルオキシド（実施例 4）、ベルオキシ安息香酸- α -ブチル（実施例 5）、クメンヒドロベルオキシド（実施例 6）、アゾビスイソブチロニトリル（実施例 7）、アゾビスメチルブチロニトリル（実施例 8）を用い遠紫外線感度を測定した結果、表 2 のようになつた。

実施例	ラジカル開始剤	遠紫外線感度 (mJ/cm^2)	r 値
3	過酸化アセチル	310	3.0
4	シクロヘキサノンペルオキシド	400	3.8
5	ペルオキシ安息香酸-t-ブチル	350	3.2
6	クメンヒドロペルオキシド	410	3.5
7	アゾビスイソブチロニトリル	370	3.1
8	アゾビスメチルブチロニトリル	370	3.1

実施例 9

シリコンウエハにAZ1350レジスト(シレイ社製)を $2\mu\text{m}$ の厚さに塗布し、 100°C で30分間プリベークした。このAZレジスト上に製造例1で得たポリマーと過酸化ベンゾイルを実施例1の方法で塗布し、 100°C で30分間プリベークした。その後クロムマスクを密着させXe-Hgランプで $320\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 露光し、キシレン/イソプロピルアルコール=2/1の現像液で現像した。その結果AZレジスト上に $1\mu\text{m}$ ライン&スペースのボタンが形成できた。

果がみられる。

できたボタンをマスクとして酸素ガスによる反応性イオンエッチングを行い、ボタンに覆われていない部分のAZレジストを除去し、 $1\mu\text{m}$ ライン&スペースで厚さが $21\mu\text{m}$ のボタンが形成できた。

〔発明の効果〕

以上説明したように本発明で得られたポリマーは遠紫外線に対してポジ形の感度特性を示し、しかも解像性が高い。また、ラジカル開始剤を添加してあるため、プリベークによりポリマーに架橋ができ、溶解性が低下するため、強酸媒での現像が可能となり高感度となる。また、被膜が強じんとなり、はく離やピンホールの発生も抑えられる。更に、シリコンを含有するため酸素プラズマ耐性が高く、したがって下層に厚い有機高分子膜を有する2層レジストとして使用できる。2層レジストとして使用した場合、段差を有する基板上に著しく形状比の高い微細ボタンを形成することができる。

以上のことは半導体素子等の製造に大きな効

特許出願人	日本電信電話公社
代理人	中 本 宏
同	井 上 昭
同	吉 嶺 佳